

METHOD FOR CLEANING DEVICE FOR FORMING DEPOSITED FILM

Patent number: JP2129371
Publication date: 1990-05-17
Inventor: YAMAMURA MASATERU; TAKEI TETSUYA;
HASHIZUME JUNICHIRO
Applicant: CANON KK
Classification:
- **international:** B01J19/08; C23C16/44; C23F4/00; G03G5/08;
H01L21/205; H01L31/08
- **european:** B01J19/08D2; C23C16/44A6; G03G5/00B; G03G5/082C
Application number: JP19880282078 19881108
Priority number(s): JP19880282078 19881108

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2129371

PURPOSE: To maintain the quality of a deposited film on a high level and to uniformly and efficiently remove deposits on the inner wall, etc., of a reaction chamber by using an etching gas prep'd. by mixing a gaseous SF6-oxygen compd. mixture with a gas other than SF6. **CONSTITUTION:** When a deposited film is formed on a substrate in a reaction chamber by a vapor phase process, an Si atom-based film and a silane polycompound are produced on the inside of the chamber. In order to remove the deposits, an etching gas prep'd. by mixing a gaseous SF6-oxygen compd. mixture with a gas other than SF6 is used. The molecules of the etching gas are brought into a plasma reaction by applying high frequency energy and the deposits on the inner wall of the reaction chamber are removed by the etching action of the resulting active component. The etching gas other than SF6 may be CF4 or NF3 and is preferably mixed by about 10-80% of the total flow rate of the mixed etching gas. The deposits in the reaction chamber can be efficiently removed in a short time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP2129371

Publication Title:

METHOD FOR CLEANING DEVICE FOR FORMING DEPOSITED FILM

Abstract:

PURPOSE: To maintain the quality of a deposited film on a high level and to uniformly and efficiently remove deposits on the inner wall, etc., of a reaction chamber by using an etching gas prep'd. by mixing a gaseous SF₆-oxygen compd. mixture with a gas other than SF₆.

CONSTITUTION: When a deposited film is formed on a substrate in a reaction chamber by a vapor phase process, an Si atom-based film and a silane polycompound are produced on the inside of the chamber. In order to remove the deposits, an etching gas prep'd. by mixing a gaseous SF₆-oxygen compd. mixture with a gas other than SF₆ is used. The molecules of the etching gas are brought into a plasma reaction by applying high frequency energy and the deposits on the inner wall of the reaction chamber are removed by the etching action of the resulting active component. The etching gas other than SF₆ may be CF₄ or NF₃ and is preferably mixed by about 10-80% of the total flow rate of the mixed etching gas. The deposits in the reaction chamber can be efficiently removed in a short time.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-129371

⑤Int.Cl.⁵

C 23 C 16/44
 B 01 J 19/08
 C 23 F 4/00
 H 01 L 21/205
 31/08
 // G 03 G 5/08

識別記号

3 6 0

庁内整理番号

E 8722-4K
 E 6345-4G
 E 7179-4K
 7739-5F

④公開 平成2年(1990)5月17日

7381-2H
 7522-5F H 01 L 31/08

Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑤発明の名称 堆積膜形成装置の洗浄方法

②特 願 昭63-282078

②出 願 昭63(1988)11月8日

⑦発明者 山村 昌照	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑦発明者 武井 哲也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑦発明者 橋爪 淳一郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑦出願人 キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑦代理人 弁理士 丸島 儀一		

明細書

1. 発明の名称

堆積膜形成装置の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) 気相法によりケイ素を含む堆積膜を形成する際に反応室の内壁等に生じる付着物を、ガス分子に高周波エネルギーを与えてプラズマ反応をせしめ、該反応により生じた活性成分のエッティング作用により前記付着物を洗浄する方法においてエッティングガスとしてSF₆と酸素化合物との混合ガスを用い、該混合ガスに、さらにSF₆以外のエッティングガスを混合することを特徴とする堆積膜形成装置の洗浄方法。

(2) 前記したSF₆と酸素化合物との混合ガスにさらに混合するSF₆以外のエッティングガスがCF₄であることを特徴とする請求項(1)に記載の堆積膜形成装置の洗浄方法。

(3) 前記したSF₆と酸素化合物との混合ガスにさらに混合するSF₆以外のエッティングガスがNF₃であることを特徴とする請求項(1)に

記載の堆積膜形成装置の洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の属する分野の説明]

本発明は堆積膜形成装置、とりわけRFプラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、熱CVD法グロー放電法、アーク放電法(以下、これらを気相法と総称する)により堆積膜を形成する装置の洗浄方法に関する。

[従来の技術の説明]

気相法によって基体上に機能性被膜を形成する技術は例えば電子写真における光導伝性部材を均一にドラム上に成膜する場合などに既に広く採用されている。かかる気相法による堆積膜形成に際して、反応生成物の一部が目的とする基体以外の部分、即ち反応室等の内壁に被膜または粉末として被着することは避けることができない。反応室等の内壁に被着するこれらの被膜または粉末は、剥離しやすく、この剥離した小片や粉は反応槽内を飛散して機能性堆積膜を形成すべき基体上に付着し、これらが堆積膜にピンホール等の

膜欠陥を生ずる原因の一つになる。

従来、気相法により形成される堆積膜の例として、例えばシラン系化合物を用いてプラズマ反応により形成されるケイ素原子を主成分とする光受容部材用の堆積膜がある。この堆積を形成した反応室内には、基体以外の部分にケイ素原子を主成分とする被膜やシランの重複合物（ポリシランと呼ばれている）が大量に副生し、これを洗浄除去する方法として、従来例えば CF_4 と O_2 との混合ガスを用いてプラズマ反応により洗浄する方法が用いられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述の方法によりケイ素原子を主成分とする被膜やポリシランは取り除かれるが、これにより SiO_2 が残渣として残り、また O_2 、 F_2 分子等が吸着物として残留し、次回の堆積形成時に堆積膜中にとり込まれ、例えば光受容部材としての利用特性低下（帯電能の低下、画像流れ等）、内視は光導伝特性低下〔光導電率（ σ_{sh} ）／暗導電率（ σ_a ）の低下、モビリ

におけるプラズマの安定性乃至は均一性に欠けるため、装置の構成によっては反応室の洗浄領域が不均一になることがあり、反応室内全体の洗浄が完了するまでの時間増加の問題及び反応室の早く洗浄が終了した部分が過剰にエッティングされダメージを受けることによる装置耐久性の低下の問題が残されていた。

〔発明の目的〕

本発明は、従来の問題点を解決し、気相法により堆積膜の形成と反応室等の洗浄を交互に繰り返し行なう際、形成される堆積膜の品質を高水準に維持し、且つ反応室の内壁等に生じた付着物を均一に効率よく洗浄することのできる堆積膜形成装置の洗浄方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上述のごとき従来の問題点を解決する手段として見い出された本発明の堆積膜形成装置の洗浄方法は、気相法によりケイ素を含む堆積膜を形成する際に反応室等の内壁に生じる付着物を、ガス分子に高周波エネルギーを与えてプラズマ反応を

テイーの低下]の原因となる。特にイオンが発生する堆積膜形成において前記した使用特性乃至は光導電特性の低下が著しい。

従って、前述した堆積膜形成と洗浄を繰り返しサイクルで行なうと、次第に特性低下が嵩じ、比較的短期間で製品としての品質許容限度を逸脱してしまう。従ってこれ迄は、数サイクル毎に、前記洗浄のほかに反応室等の分解清掃作業、あるいは又前記洗浄のほかに例えば Ar と H_2 の混合ガス等それぞれ反応性の異なる複数の気体を用いて複数回反応操作を行なうことが必要となり、生産性の低下を招いた。

そこで堆積膜形成装置の洗浄用エッティングガスとして SF_6 と酸素化合物 (O_2 、 NO 、 NO_2 等) との混合ガスの使用が検討され、例えば光受容部材の形成において、所定の条件下で堆積膜形成と洗浄とを交互に繰り返し行なっても、光受容部材としての使用特性乃至は光導電特性の低下のない良好な結果が得られている。しかしながら SF_6 と酸素化合物との混合ガスは反応室内に

せしめ、該反応により生じた活性成分のエッティング作用により前記付着物を洗浄する方法において、エッティングガスとして、 SF_6 と酸素化合物 (O_2 、 NO 、 NO_2 等) との混合ガスを用い、該混合ガスに SF_6 以外のエッティングガス (CF_4 、 NF_3 等) を混合することを特徴とするものである。

さらに詳しくは本発明の堆積膜形成装置の洗浄方法は、 SF_6 を使いエッティングする時の堆積膜の高品質の維持性能と、エッティングの高速性を保持したまま SF_6 以外のエッティングガス、特に CF_4 又は NF_3 の、 SF_6 と併用したときに現われる、反応炉内の付着物の大量に分布している部分へのエッティングの集中化効果を利用し、エッティングの均一性を達成することを特徴とするものである。

前述したように SF_6 と酸素化合物との混合ガスは反応室内におけるプラズマの安定性乃至は均一性にやや欠けるため、反応室内の電極間距離が場所によって異なる場合乃至は高周波電波の

アンテナになるような部分がある場合などには、電極間距離の近い場合乃至はアンテナ部分にプラズマが集中して、反応室内のプラズマの分布が不均一になり易い。従って、反応室内の付着物のエッティング速度は、プラズマの強い部分では増加するがプラズマの弱い部分では大きく低下することになって、結果として反応室内全体の付着物の洗净除去の時間が増加することになり、また洗净除去が早く終了した部分がその後、過剰にエッティングされるため、その部分がダメージを受けることもあった。

そこで、本発明者は鋭意研究を続けた結果、前記した $S F_6$ と酸素化合物との混合ガスに $S F_6$ 以外のエッティングガス ($C F_4$, $N F_3$ 等) を混合することにより、エッティング速度をほとんど低下させることなく反応室内におけるエッティングの安定性及び均一性を向上させることができるとの知見を得た。本発明を実施することにより反応室内の電極間距離が場所によって異なるような装置や高周波電波のアンテナになるような部分を持つ

比率を任意に変えることにより各反応炉の形状に最適のエッティング工程を決めることができる。

本発明が利用できるデバイスとしては、その作製において目的とする基体以外の部分にもケイ素原子を含む被膜やポリシランなどの副生物が生じるような例えば電子写真用感光体、太陽電池、ラインセンサー、TFT 等のデバイスが挙げられる。本発明が利用できる堆積膜形成方法としては、例えばプラズマ CVD 法、マイクロ波プラズマ CVD 法、HRCVD 法等が挙げられる。本発明に使用する酸素化合物としては O_2 が普通であるが、他の酸素化合物、例えば NO , NO_2 等でも O_2 と同様に使用できる。

酸素化合物の混合比は、エッティングガスの利用効率をあげ、さらにエッティング速度の絶対値を高い値に維持する為 10% 以上 80% 以下が好ましく、最適に 25% 以上 60% 以下が使用される。

但し、いずれの酸素化合物を使用しても $S F_6$ 及び $S F_6$ 以外のエッティングガスの利用効率は向上するが、 $S F_6$ と $S F_6$ 以外のエッティング

装置においても反応室内の全部分でのエッティング時間を揃えることが可能になり、結果として反応室内の付着物の洗净除去時間を短縮することができ、また反応室内壁等が過剰エッティングによるダメージを受けることもなかった。

本発明において、エッティング工程中反応炉内のガスの混合比を一定で行なう場合、混合ガス中の $S F_6$ 以外のエッティングガスの混合比がエッティングガス流量全体に対して 10% までであると、反応室内におけるエッティングの安定性乃至は均一性の向上は見られず、また混合比がエッティングガス流量全体に対して 80% を越えるとエッティングの安定性乃至は均一性は良いが付着物に対するエッティング速度が低下するため $S F_6$ 以外のエッティングガスの混合比はエッティングガス流量全体に対して 10 ~ 80% の範囲外においては洗净除去時間を短縮することができない。

又 $S F_6$ と酸素化合物と $S F_6$ 以外のエッティングガスの混合ガスの混合比をエッティング工程中変化させる場合は、 $S F_6$ 以外のエッティングガスの

ガスの各混合比におけるエッティングの安定性、及び均一性は酸素化合物の混合比には依存せず、 $S F_6$ と $S F_6$ 以外のエッティングガスの混合比に依存する。

本発明に使用する $S F_6$ 以外のエッティングガスとしては、 $C F_4$ あるいは $N F_3$ が適しているが他に $S i F_4$, $B F_3$, F_2 等も同様に使用することができる。また 2 種類以上のエッティングガスを混合して使用することもできる。

本発明における洗净の際の反応室内の圧力は、プラズマを発生できる圧力の範囲であれば問題ないが、 1×10^{-4} Torr から 5×10 Torr の範囲が適当であり、 $S F_6$ と酸素化合物と $S F_6$ 以外のエッティングガスとの混合ガスの流量は反応室の容積や排気ポンプの能力によって適時決められるが、0.1 SCCM から 10^3 SLM の範囲で用いられ、またガス分子に与える高周波エネルギーは大きい程エッティング速度は早くなるが装置の形態及び使用する電源によって適時決められ、数 W から 10^3 KW の範囲で用いられる。

【実施例】

(実施例1)

第1図は気相法により電子写真感光体の堆積膜を形成する際に用いたRFプラズマCVD装置の概要を示す図である。101は円筒状のカソード電極であり、102は円筒状のアノード電極で基体を兼ねている。排気管113を通じ排気されている反応室中に第1表に示した条件で原料ガスをガス導入管108のガス導入孔109から導入し、高周波マッチングポックス112より導入される高周波電波により電極間で発生したプラズマの作用で気相法により基体上にA-Siの堆積膜を形成したが、この際反応室の内壁等にも反応生成物の一部が付着した。

形成した電子写真感光体を取り出し、替りに堆積形成用の基体と同じ形状のダミー基体を装着し、堆積膜形成の際と同様に下記に示した洗浄条件によりガス導入管108のガス導入孔109からSF₆とO₂とCF₄との混合ガスを導入し、高周波マッチングポックス112より導入される

高周波電波によりプラズマを発生せしめ、生じた活性性成分のエッティング作用により反応室の内壁等の付着物を洗浄を行ない堆積膜形成と洗浄を連続し繰り返し行なった。

（洗浄条件）

使用ガス	S F ₆	4 8 0	S c c m,
	O ₂	4 0 0	S c c m,
	C F ₄	3 2 0	S c c m

(混合比40%)

堆積室内内圧	0.5 Torr
放電周波数	13.56MHz
高周波電力	1.5KW

(以下余白)

第 1 表

層構成 作製 条件	電荷注入 阻止層	感光層	表面層
ガス流量 SiH ₄	150Sccm	300Sccm	10Sccm
H ₂	150Sccm	150Sccm	0Sccm
B ₂ H ₆	1000ppm	0Sccm	0Sccm
NO	6Sccm	0Sccm	0Sccm
CH ₄	0Sccm	0Sccm	600Sccm
内圧	0.3Torr	0.4Torr	0.4Torr
高周波電力	150W	350W	200W
シリンダ- 表面温度	250℃	250℃	250℃
堆積時間	60min	150min	30min

比較例1

堆積膜の形成条件は実施例1と同じとし、洗浄にSF₆とO₂との混合ガスを用い、堆積膜形成と洗浄を連続して繰り返し行なった。洗浄条件を下記に示す。

（洗浄条件）

使用ガス	S F ₆	8 0 0	S c c m,
	O ₂	4 0 0	S c c m,
堆積室内内圧	0.5 Torr		
放電周波数	13.56MHz		
高周波電力	1.5KW		

第1図の堆積室を上部、中央部、下部の3つに分けると、比較例1では洗浄において上部と下部のプラズマが強く中央部が弱くなるため、堆積室内壁の上部と下部の付着物は比較的早く洗浄除去されるが、中央部の付着物の洗浄除去は最も遅く、上部付着物の洗浄除去時間を1と規格化すると中央部の洗浄除去時間は1.8必要で、これが堆積室全体の洗浄が終了する時間であり、また洗浄除去が早く終了した上部及び下部ではその後も

過剰にエッティングされたため部分的な損傷が見られた。実施例1では洗浄において上部、中央部、下部のプラズマの強度の分布は比較例1と変わらないが、付着物の洗浄除去速度は、CF₄を混合したことにより残留する付着物の量もしくは付着物の表面積に依存して、プラズマの強度の弱いところが、逆にエッティング速度がエッティングが進むにつれ徐々にあがってくるため、反応炉内の上部、中央部、下部の洗浄除去完了時間をほぼ揃えることができた。このため、堆積室全体の洗浄時間は大幅に短縮し、また堆積室内の損傷もなかった。

結果を第2図に示した。かくして堆積膜形成と洗浄とをそれぞれ20サイクル繰り返し、初期サイクルと10サイクル目、20サイクル目の電子写真感光体の画像流れの評価（画像状態の優良なものをAとし、A, B, C, D, Eの5段階で評価）、画像欠陥の評価（◎=極めて高水準、○=実用上十分、△=実用上不十分）及び光導電特性と電子写真用感光体としての総合的な実用評

価（◎=極めて高水準、○=実用上十分、△=実用上不十分）を行なった。結果を第2表に示した。

第2表から、本発明を実施することにより、堆積室の洗浄時間を短縮することができ、堆積膜形成と洗浄を繰り返し行なっても堆積膜特性の変動がなく、品質を高水準に維持できることがわかる。

（以下余白）

第2表

		洗浄時間（比率）			堆積膜の特性評価				
		各部分の洗浄時間			全体の洗浄時間	画像流れランク	画像欠陥	感光層 V _{ph} /V _d	総合的 実用評価
		上部	中央部	下部					
実施例1	初期	1.2	1.4	1.3	1.4	A	◎	4×10 ⁴	◎
	10サイクル	1.2	1.4	1.3	1.4	A	◎	4×10 ⁴	◎
	20サイクル	1.2	1.4	1.3	1.4	A	◎	3×10 ⁴	◎
比較例1	初期	1	1.8	1.1	1.8	A	◎	4×10 ⁴	◎
	10サイクル	1	1.8	1.1	1.8	A	◎	3×10 ⁴	◎
	20サイクル	1	1.8	1.1	1.8	A	◎	4×10 ⁴	◎

(実施例 2 ~ 10)

堆積膜形成条件は実施例 1 と同じとし、第 3 表及び第 4 表に示した条件により洗浄し、堆積室内の各部分の洗浄除去時間と堆積室全体の洗浄時間を第 3 表及び第 4 表に示した。――

(実施例 11 ~ 12)

堆積膜形成条件は実施例 1 と同じとし、洗浄用ガスとして SF_6 と O_2 と NF_3 の混合ガスを用い第 4 表に示した条件により洗浄し、堆積室内の各部の洗浄除去時間と堆積室全体の洗浄時間を第 4 表に示した。

(以下余白)

第 3 表

	洗浄条件					洗浄時間(比率)				全体の洗浄時間(比率)
	洗浄用ガス	流量 (Sccm)	内圧 (Torr)	放電周波数 (MHz)	高周波電力 (kW)	堆積室内各部の洗浄時間				
						上部	中央部	下部		
比較例1	SF_6 / O_2	800 / 400	0.5	13.56	1.5	1	1.8	1.1	1.8	
実施例2	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	760 / 400 / 40 [5%]	0.5	13.56	1.5	1	1.8	1.1	1.8	
実施例3	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	720 / 400 / 80 [10%]	0.5	13.56	1.5	1.1	1.6	1.2	1.6	
実施例4	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	640 / 400 / 160 [20%]	0.5	13.56	1.5	1.1	1.5	1.2	1.5	
実施例5	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	560 / 400 / 240 [30%]	0.5	13.56	1.5	1.2	1.5	1.3	1.5	
実施例6	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	480 / 400 / 320 [40%]	0.5	13.56	1.5	1.2	1.4	1.3	1.4	
実施例6	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	360 / 400 / 440 [55%]	0.5	13.56	1.5	1.3	1.4	1.3	1.4	
実施例7	$SF_6 / O_2 / CF_4$ [混合比]	240 / 400 / 560 [70%]	0.5	13.56	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	

洗浄時間は比較例1の堆積室内上部の洗浄除去時間を1としてそれぞれ比率で示した。

第 4 表

	洗浄条件				高周波電力 (kW)	洗浄時間 (比率)			全体の洗浄時間
	洗浄用ガス	流量 (Sccm)	内圧 (Torr)	放電周波数 (MHz)		上部	中央部	下部	
実施例8	SF ₆ / O ₂ / CF ₄	160 / 400 / 640 [80%]	0.5	13.56	1.5	1.4	1.6	1.6	1.6
実施例9	SF ₆ / O ₂ / CF ₄ [混合比]	120 / 400 / 680 [85%]	0.5	13.56	1.5	1.6	1.8	1.7	1.8
実施例10	SF ₆ / O ₂ / CF ₄ [混合比]	80 / 400 / 720 [90%]	0.5	13.56	1.5	1.9	2.0	2.0	2.0
実施例11	SF ₆ / O ₂ / NF ₃ [混合比]	720 / 400 / 80 [10%]	0.5	13.56	1.5	1.1	1.6	1.2	1.6
実施例12	SF ₆ / O ₂ / NF ₃ [混合比]	160 / 400 / 640 [80%]	0.5	13.56	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6

洗浄時間は比較例1の堆積室内上部の洗浄除去時間を1としてそれぞれ比率で示した。

(実施例13)

第3図に示した装置を用い以下の如き操作によって電子写真感光体の堆積膜を形成した。

第3図において、301は成膜空間としての堆積室であり、内部の基体支持台310上にコーニング社製7059ガラス基板306を設置した。つぎに排気バルブ304を開け、排気配管311を通じて不図示の真空ポンプによって反応炉内を 10^{-5} Torrまで排気し、305の基体加熱用のヒータを発熱させ、基板表面温度が250℃となるようにコントロールした。

つぎに下記に示した堆積膜形成条件によりガス供給間308より導入管307を通じて反応炉内に成膜用ガスを導入し、ほぼ同時に放電エネルギー発生装置302によって放電パワーを導入し、プラズマを生成させ、堆積膜形成を行った。

これと併せて下記洗浄条件により本発明を実施して反応室内の副成分の洗浄を行い堆積膜形成と洗浄とを連続し繰り返し行った。

(堆積膜形成条件)

使用ガス SiH₄ 50 Sccm

堆積室内内圧 0.3 Torr

放電周波数 13.56 MHz

高周波電力 50 W

基板温度 250°C

堆積膜形成速度 3.2 Å/sec

膜厚 1 μm

(洗浄条件)

使用ガス SF₆ 350 Sccm,

O₂ 270 Sccm,

CF₄ 150 Sccm

(混合比 30%)

堆積室内内圧 0.5 Torr

放電周波数 13.56 MHz

高周波電力 1000 W

(比較例2)

堆積膜の形成条件は実施例13と同じとし、洗浄に従来のSF₆とO₂との混合ガスを用い堆積膜形成と洗浄を連続して繰り返し行なった。洗浄

条件を下記に示す。

(洗浄条件)

使用ガス SF₆ 500 S c c m.

O₂ 270 S c c m

堆積室内内圧 0.5 Torr

放電周波数 13.56 M H z

高周波電力 1000 W

第3図の堆積室をガス導入管に近い部分を前部、基体支持台中央部分を中央部、排気管311に近い部分を後部の3つに分けると比較例2では洗浄において中央部のプラズマが強く前部と後部のプラズマが弱いため、中央部の付着物は比較的早く洗浄除去されたが、前部と後部の付着物の洗浄除去は遅く後部が最も遅かった。中央部の洗浄除去時間を1.1とすると、前部は1.9、後部は2.1必要であり、洗浄除去が早く終了した中央部もそのあと後部が終了するまで過剰にエッティングされたため部分的な損傷が見られた。実施例13では洗浄において前部、中央部、後部のプラズマの強度の部分は、ほぼ比較例2と同様だった

が、中央部分のエッティングが先に進み、前部、後部の残留付着物の比率が増加するに従い前部、後部のエッティング速度がエッティング初期に較べ速くなる現象が見られ最終的な付着物の洗浄時間がほぼ揃ったため、堆積室全体の洗浄時間を大幅に短縮することができ、また堆積室の損傷もなかった。

かくして堆積膜形成と洗浄とをそれぞれ20サイクル繰り返し、初期のサイクルと10サイクル目、20サイクル目のA-Si:H半導体膜の特性を評価し、結果を第5表に示した。

第5表から、本発明を実施することにより、堆積室の洗浄時間を短縮することができ、堆積膜形成と洗浄とを繰り返し行なっても電子写真用感光体、太陽電池、ラインセンサー、TFT等のデバイスに使用できる再現性の良い極めて良質なA-Si:H半導体膜が得られることがわかった。

第5表

		洗浄時間(比率)			堆積膜の特性		
		各部分の洗浄時間			全体の洗浄時間	σd ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\eta \mu \tau$ (cm^2 / V)
		前部	中央部	後部			
実施例13	初期	1.5	1.2	1.6	1.6	3×10^{-10}	4×10^{-5}
	10サイクル	1.5	1.2	1.6	1.6	5×10^{-10}	3×10^{-5}
	20サイクル	1.5	1.2	1.6	1.6	2×10^{-10}	4×10^{-5}
比較例2	初期	1.9	1	2.1	2.1	5×10^{-10}	1×10^{-5}
	10サイクル	1.9	1	2.1	2.1	2×10^{-10}	3×10^{-5}
	20サイクル	1.9	1	2.1	2.1	3×10^{-10}	4×10^{-5}

(実施例14)

第4図はマイクロ波を使用するプラズマCVD法(以下「Mw-PCVD法」と表記する。)により電子写真感光体の堆積膜を形成する際に用いた装置の概要を示す図である。

真空容器401内部を、排気管405を介して真空排気すると共に、円筒状基体407を基体加熱ヒーター408により所定温度に加熱、保持した。次に、原料ガス供給管406を介して、シリカガス、水素ガス等の原料ガスが該原料ガス供給管に開口せられた複数のガス放出孔406'を通じて真空容器401内に放出した。これと同時に、マイクロ波電源(図示せず)から周波2.45GHzのマイクロ波404を発生し、該マイクロ波を導波部403を通り誘電体窓402を介して真空容器401内に導入した。かくして、第6表に示す作製条件により真空容器401内の導入原料ガスを、マイクロ波のエネルギーにより励起して解離し、中性ラジカル粒子、イオン粒子、電子等を生成し、それ等を相互に反

応し円筒状基体407の表面に電子写真感光体の堆積膜を形成した。

これと併せて下記洗浄条件により本発明を実施して反応室内の副生物の洗浄を行ない、堆積膜形成と洗浄とを連続して繰り返し行なった。

(洗浄条件)

使用ガス	S F ₆	300 S c c m
	O ₂	210 S c c m
	C F ₄	100 S c c m

(混合比25%)

堆積室内内圧	1 m T o r r
放電周波数	2.45GHz
マイクロ波電力	1.6kW

(以下余白)

(比較例3)

堆積膜の形成条件は実施例14と同じとし、洗浄にS F₆とO₂の混合ガスを用い堆積膜形成と洗浄を連続して繰り返し行なった。洗浄条件を下記に示す。

(洗浄条件)

使用ガス	S F ₆	400 S c c m
	O ₂	210 S c c m
堆積室内内圧	1 m T o r r	
放電周波数	2.45GHz	
マイクロ波電力	1.6kW	

第4図の堆積室を上部、中央部、下部の3つに分けると、比較例3では洗浄において上部と下部のプラズマが強く中央部のプラズマが弱いため、上部と下部の付着物は比較的早く洗浄除去されたが、中央部は遅く、上部及び下部の洗浄除去時間を1.1とすると、中央部は1.6であった。実施例14では洗浄において上部、中央部、下部のプラズマの強度は、ほぼ比較例2と同様だったが、S F₆と混合して使用しているC F₄の効果に

第 6 表

層構成 作製 条件	電荷注入 阻止層	感光層	表面層
ガス流量 S i H ₄	100Sccm	180Sccm	40Sccm
H ₂	100Sccm	100Sccm	0Sccm
B ₂ H ₆	2000ppm	0Sccm	0Sccm
NO	5Sccm	0Sccm	0Sccm
CH ₄	0Sccm	0Sccm	200Sccm
内圧	1.5mTorr	2mTorr	3mTorr
マイクロ波電力	400W	800W	400W
基体表面 温度	250°C	250°C	250°C
堆積時間	10min	40min	2min

より、上部及び下部に残留する付着物の比率が下がるに従って中央部のエッティング速度が上がつていき、全体の付着物の洗浄除去時間がほぼ揃つたため、堆積室全体の洗浄時間を短縮することができた。

かくして堆積膜形成と洗浄とをそれぞれ 20 サイクル繰り返し、初期のサイクルと 10 サイクル目、20 サイクル目の電子写真用感光体の特性を実施例 1 と同様に評価し極めて良好な結果を得た。結果を第 7 表に示した。

(以下余白)

第 7 表

		洗浄時間(比率)			堆積膜の特性評価				
		各部分の洗浄時間			全体の洗浄時間	画像流れ ランク	画像欠陥	感光層 V_{ph}/Vd	総合的 実用評価
		上部	中央部	下部					
実施例 14	初期	1.1	1.3	1.1	1.3	A	○	4×10^4	◎
	10 サイクル	1.1	1.3	1.1	1.3	A	○	3×10^4	◎
	20 サイクル	1.1	1.3	1.1	1.3	A	○	3×10^4	◎
比較例 2	初期	1	1.6	1	1.6	A	○	3×10^4	◎
	10 サイクル	1	1.6	1	1.6	A	○	4×10^4	◎
	20 サイクル	1	1.6	1	1.6	A	○	2×10^4	◎

【発明の効果】

本発明によれば、堆積膜形成装置の洗浄において反応室内の付着物を短時間で効率良く洗浄除去することができ、且つ形成する堆積膜の品質を高水準に維持することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いた堆積膜形成装置の構成を示した模式図である。第2図は洗浄時間を示すグラフ。第3図は本発明に用いた堆積膜形成装置の概略図である。第4図は本発明に用いたマイクロ波-PCVD法による堆積膜形成装置の断面略図である。

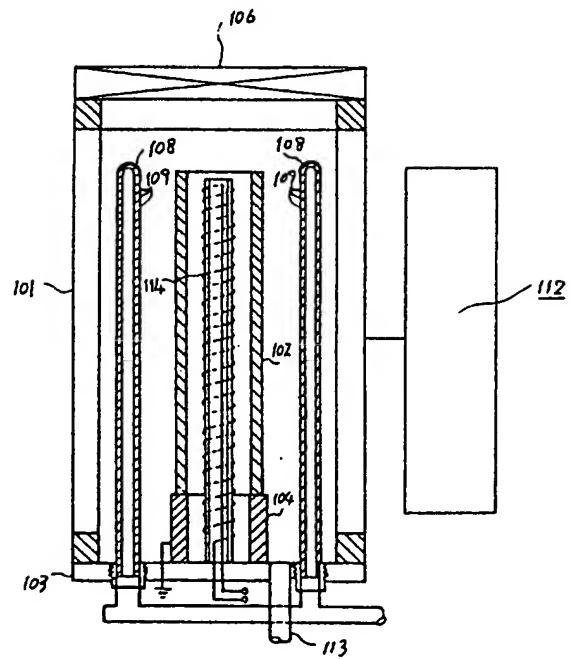
- 101 … 反応槽容器、
- 102 … 円筒状導電性基体、
- 103 … 容器底板、
- 104 … 基体受け台、
- 106 … 上蓋又はゲート、
- 108, 108 … ガス導入管、
- 109, 109, 109 … ガス導入孔、
- 112 … 高周波マッチングポツクス、
- 408 … 加熱ヒーター、

- 113 … ガス排気管、
- 114 … 抵抗発熱体
- 301 … 成膜室、
- 302 … 高周波プラズマ発生装置、
- 303 … 高周波導入用カソード電極、
- 304 … 排気バルブ、
- 305 … 基体加熱用ヒーター、
- 306 … 基体、
- 307 … ガス導入管、
- 308 … 成膜用ガス導入管、
- 309 … 洗浄ガス導入管、
- 310 … 基体支持台、
- 311 … 排気用配管、
- 401 … 真空容器、
- 402 … 誘電体窓、
- 403 … 導波部、
- 404 … マイクロ波、
- 405 … 排気管、
- 406 … 原料ガス供給管、
- 407 … 円筒状基体、

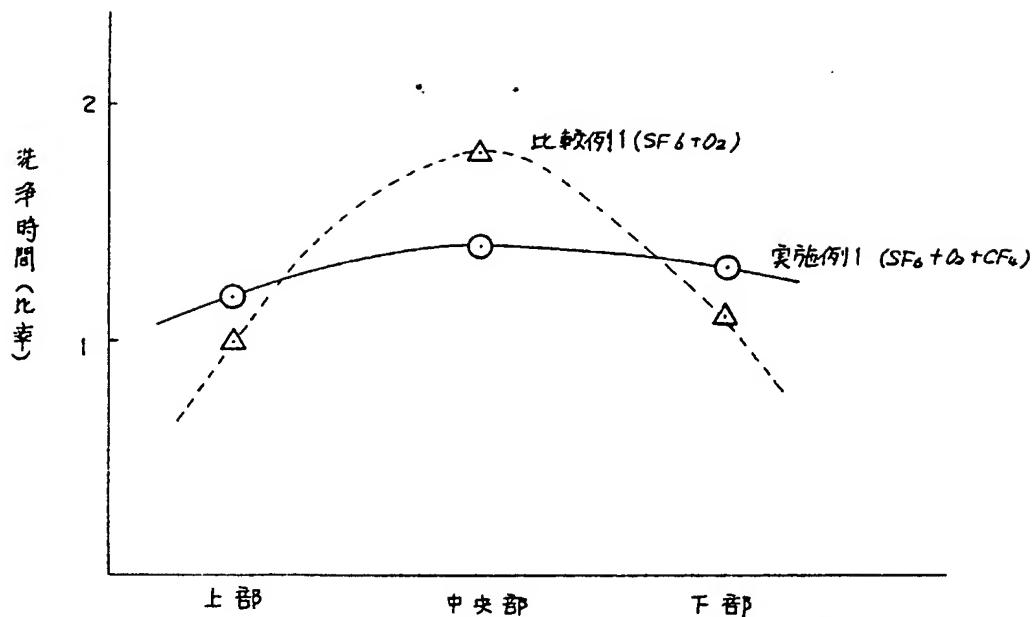
第1図

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸島儀一



第 2 図



(比較例1の上部の沈浮除去時間を1とし)
(各部分の沈浮時間を比率で示した。)

第 4 図

第 3 図

